

高精度計算による分子系のフント経験則の正しい解釈

著者	丸山 洋平
号	52
学位授与番号	3977
URL	http://hdl.handle.net/10097/37693

氏 名	まる やま よう へい 丸 山 洋 平
授 与 学 位	博士 (工学)
学 位 授 与 年 月 日	平成20年3月25日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 知能デバイス材料学専攻
学 位 論 文 題 目	高精度計算による分子系のフント経験則の正しい解釈
指 導 教 員	東北大学教授 川添 良幸
論 文 審 査 委 員	主査 東北大学教授 川添 良幸 東北大学教授 白井 正文 東北大学教授 佐久間 昭正

論 文 内 容 要 旨

「原子分子の同一電子配置から生じる, 全軌道角運動量 L および全スピン角運動量 S で指定される Russel-Saunders 状態の中で, S が最大の状態が, 最も低いエネルギーを持つ」というフント第一則は, 量子力学誕生の直前(1925), 原子スペクトル実験の解析より見出された経験則である.

このフント第一則は, 現在, 多くの教科書・参考書において次のように説明されている. 即ち, 「スピン反平行な場合と比較して, 平行なスピンを持つ電子間にはパウリの排他律が働くため, 電子間距離は隔てられ, 電子間のクーロン斥力が小さくなり, その結果エネルギーが低下する」しかし, この交換エネルギー利得によるフント第一則の解釈は, 量子力学の基本的原理の一つであるビリアル定理に違反しており, 誤りである.

ビリアル定理とは, 外力を受けず, クーロン相互作用のみで定常状態を実現する電子と原子核からなる系において, 運動エネルギー T と全ポテンシャルエネルギー V との間に $2T+V=0$ なる関係が成り立つという定理であり, 系の状態を正確に記述する波動関数が満たすべき必要条件となっている. この定理によれば, フント則に関係する2状態間のエネルギー差の原因を交換エネルギーに押し付けることはできない. ビリアル定理に違反する近似波動関数を用いる限り, 系の運動エネルギーやポテンシャルエネルギーの振る舞いについての正確な描像は得られない.

ビリアル定理を満たすように正確に変分をとった HF 計算や高精度な配置間相互作用計算が行われるようになると, 中性原子ではスピン多重度 S が大きい方が寧ろ電子間斥力エ

エネルギーは大きな値を持ち、全エネルギーの低下は原子核電子間引力エネルギーの減少に原因することが明らかになった。この結果を踏まえ、Boyd(1984)は初めてフント第一則に対する統一的な正しい描像を示した。Boyd による描像は、高スピン状態では、パウリの排他原理の間接的効果により、電子による原子核の遮蔽が弱められ、電子密度が原子核周辺で収縮することにより、全エネルギーの低下が得られるというものであった。

この原子のフント則に対する Boyd の解釈は、分子のフント則に対しても全く同様に適用可能であろうという信念のもと、1970 年代から分子のフント則の解釈に関する研究が行われてきた。これらの研究の結果、分子全般についても原子と同じ機構で解釈され得ると推定され得る結果が報告されている。しかし、分子のフント則の解釈は、高精度を欠くため原子のフント則の解釈と同じ機構に基づくことがまだ定量的に断定されていない。また CH_2 分子に関しては例外として伝統的解釈の有効性が報告されており、混乱した状態にあるといえる。このような混乱は、2 状態間のエネルギー差の比較の仕方に原因があると考えられる。分子のフント則の解釈に関するこれまでの研究では主に 2 つの方法に基づきエネルギー差の比較が行われてきた。一つ目は、高低スピン状態について同一の分子の幾何学的構造を用い、その構造のもとで全エネルギーおよびその成分の比較を行うというもの。また二つ目は実験により得られた分子の幾何学的構造を借用し、その構造のものでエネルギー差の比較を行うというものである。これらは共に非平衡核配置、即ち、非定常状態におけるエネルギー差の比較であり、ビリアル定理が満たされない。分子のフント則の解釈においては、スピン状態の変化が分子の平衡核配置の変化をもたらすことを認識し、用いる理論の範囲内で平衡核配置の特定と全エネルギーの最安定化を同時達成した計算をもとにその解釈を行うべきである。

本研究は、ビリアル定理を満たす高精度電子状態計算により、分子のフント則の正しい解釈を行うことを目標とする。分子のフント則の正しい解釈は、分子および固体の電子状態の実際の研究がフント則に強く依存している点から判断しても、物質一般の電子構造研究の着実な進展のために必須であると考えられる。以下、本研究により得られた主要な結論を述べる。

「原子および分子の同一電子配置から生じる、全軌道角運動量 L および全スピン角運動量 S で指定される Russel-Saunders 状態の中で、 S が最大の状態が、最も低いエネルギーを持つ」というフント第一経験則は、原子、イオン、分子の基底状態およびそれらのたいていの場合の励起状態にも適用される。伝統的にこの経験則は摂動的な考察からパウリの排

他原理の電子間クーロン相互作用への効果，つまり交換エネルギーの利得によって説明されてきた．この伝統的な解釈は誤謬である．正しくはフント経験則は全てのエネルギー項の中で唯一負で支配的な電子原子核間クーロン引力相互作用の低下に起因する．摂動的な考えは同一配置に属する二電子状態のエネルギー順序を正しく与えるが，原子や分子の基底あるいは励起状態が電子原子核，電子電子間および原子核原子核間の影響のものでどのように安定化するかを正しく解釈するには不適切である．

フント則の正しい解釈を得るためには，定常状態エネルギーがビリアル定理と無矛盾に変分法に従って評価されるという条件のもとに，同一配置に属する2つの定常状態を全てのエネルギー項について，正確に比較しなければならない．ビリアル定理は正確な多体論の結論であって，理論が厳密であるための必要条件である．定理は基本的ハミルトニアン H の運動およびクーロンポテンシャル部分の空間的スケーリング特性を反映している．定理は次のように書ける： $2T+V=0$ ．ここで T は運動エネルギー， V は全ポテンシャルエネルギーである． V は3つの成分 V_{en} , V_{ee} および V_{nn} から成り立っているので，定理は次のように書き換えられる： $|V_{en}|=2T+V_{ee}+V_{nn}$ ．唯一負であるエネルギー項 V_{en} は大きさが最大であることに注意しよう．任意の定常状態はビリアル定理を満たす．従って，ある状態が他の状態より安定であることは， V が低下して，その低下量のちょうど半分 T が増加することによってのみ実現する．フント則の解釈の問題はビリアル定理を満たす変分法によって V がその3つの成分を通じてどのように低下するかを解析することにある．原子・分子のフント則の要因は全てのエネルギー項の中で唯一負で支配的な V_{en} の低下に起因する． V_{ee} は最安定状態で大きさを最大にする．これは伝統的解釈とは全く反対である．このような状況がおこる原因は主要項 V_{en} へのパウリの排他原理の効果，つまり **exchange-induced less screening** にある．この効果は原子核のハートレー遮蔽を弱めるように作用するため価電子はより強く核引力を感じるようになる． V_{en} へのパウリの排他原理の効果は，系の安定化の仕方において，良く知られた V_{ee} へのパウリの排他原理の効果，つまり交換エネルギーと比較されるべきものである．

一般的考察から明らかなように，電子原子核間引力は系を収縮させるそれ自身のやり方に一致して，原子核と電子から定常状態を構成する際に中心的な役割を演ずる．そればかりでなく，この引力は電子電子間および原子核原子核間斥力が系を広げようとするそれら自身のやり方に逆らうように強制する．つまり定常状態において起こっている引力の斥力に対する優位性はパウリの排他原理の V_{ee} への効果，つまり交換エネルギーがフント則の主

要因であることを禁じている。そのかわり V_{en} に対するパウリの排他原理の効果が原子分子の基底および励起状態における高スピン多重項状態の最安定の主要因になっている。価電子軌道間のフェルミ孔の存在は、exchange-induced less screening を通じて、核周辺で電子密度の収縮を引き起こす。その結果生ずる V_{ee} の増加は、フェルミ孔からの交換エネルギーを大きさにおいて超えている。一言で言えば、フント経験則は、二義的な項 V_{ee} へのパウリの排他原理の効果ではなく、主要項 V_{en} へのパウリの排他原理の効果に起因する。相関を含めてもこの結論は変わらない。

論文審査結果の要旨

本研究は、ビリアル定理を満たす高精度計算により、分子のフント則の正しい解釈を行うことを目的とする。フント則の正しい解釈は、分子および固体の電子状態の実際の研究がフント則に強く依存している点から判断しても、物質一般の電子構造研究の着実な進展のために必須である。

第二章「フント経験則の解釈についての概観」では、これまでに行われてきた原子および分子に対するフント経験則の研究についての概略を述べた。まずフント則を説明し、現在でも多くの教科書で用いられているフント第一則の摂動論的解釈について述べた。次に、この摂動論的解釈は、量子力学の基本的要請の一つであるビリアル定理に違反しており、誤りであることを説明した。最後に、ビリアル定理を高精度で満たした計算により得られた、原子のフント則の正しい解釈について述べた。

第三章「メチレン分子 CH_2 の基底状態のフント則の解釈」では、高精度計算により、 CH_2 の基底状態から生じるフント則の解釈を行った。 CH_2 は Darvesh ら (1987) が計算を行い、唯一、摂動論解釈の妥当性を示唆する結果が報告されている分子であった。しかし、この計算では分子の幾何学的構造が理論的に最適化されておらず、実験値が用いられている。その結果、Darvesh らの計算では非平衡状態間のエネルギー差の比較を行っており、定常状態のエネルギー差のビリアル定理に大きく違反している。本研究では、高精度計算により、分子の幾何学的構造の最適化と全エネルギーの最安定化を同時達成することにより、 CH_2 の基底状態から生じるフント則の解釈を再検討した。その結果、 CH_2 は例外ではないことを示した： CH_2 の基底状態(3B_1)の安定性($\Delta E < 0$)は、電子間斥力エネルギーの増加($\Delta V_{ee} > 0$)を代償として得られる、分子の主要項、原子核電子間引力エネルギーと原子核間斥力エネルギーの和の低下($\Delta V_{en} + \Delta V_{nn} < 0$)に原因する。即ち交換孔による核遮蔽の低下(パウリの排他原理の間接的効果)を通じて起こる価電子密度分布の C の原子核および 2 つの H の原子核の周辺での収縮による主要項の安定化に原因する。また、各エネルギーへの相関効果の定量的解析および物理的解釈も行った。

第四章「二原子分子 O_2 , B_2 のフント則の解釈」では、 B_2 および O_2 の基底状態から生じる三重項($^3\Sigma_g^+$)と一重項($^1\Delta_g$)に対するフント則の解釈を行い、 CH_2 と同様の解釈が可能であることを示した。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。